

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C04B 35/117, 35/111, 35/634

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18588

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

20. Juni 1996 (20.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04936

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. December 1995
(13.12.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 44 597.0 14. December 1994 (14.12.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): C.
KLINGSPOR GMBH [DE/DE]; Hüttenstrasse 36, D-35708
Haiger (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): POLLIGKEIT, Wolfgang
[DE/DE]; Kleiberweg 8, D-35746 Herborn (DE). SARTORI,
Peter [DE/DE]; Von-Böllingenstrasse 62, D-47495 Rhein-
berg (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, NO, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: METHOD OF PREPARING A SINTERED MATERIAL CONTAINING ALUMINIUM OXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ALUMINIUMOXID ENTHALTENDEN GESINTERTEN MATERI-
ALS

(57) Abstract

The invention concerns a method of preparing a sintered material which contains aluminium oxide and is suitable for grinding purposes. The method comprises the following steps: (a) preparing a homogeneous mixture which comprises: (i) at least one sinterable modified form of aluminium oxide with a grain size of up to 20 μm , (ii) at least one silicon compound which, on thermal decomposition, produces a silicon carbide, nitride, oxide or boride and/or a mixed phase thereof, and optionally (iii) one or a plurality of substitutes from the group of dispersing auxiliary agents, shaping auxiliary agents and sintering auxiliary agents; (b) optionally shaping the dry or partially or completely dried mixture from step (a); and (c) sintering the dry or dried mixture from step (a) or the dry or dried shaped body from step (b).

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines für Schleifzwecke geeigneten, Aluminiumoxid enthaltenden gesinterten Materials beschrieben, das die folgenden Stufen umfaßt: (a) Herstellung einer homogenen Mischung, die (i) mindestens eine sinterfähige Aluminiumoxid-Modifikation mit einer Korngröße von bis zu 20 μm ; (ii) mindestens eine Verbindung des Siliciums, die bei der thermischen Zersetzung ein Carbid, Nitrid, Oxid, Borid und/oder eine Mischphase derselben von Si liefert; sowie gegebenenfalls (iii) einen oder mehrere Vertreter aus der Gruppe der Dispergierhilfsmittel, Formgebungshilfsmittel und Sinterhilfsmittel umfaßt; (b) gegebenenfalls Formgebung der trockenen bzw. teilweise oder vollständig getrockneten Mischung von Stufe (a); und (c) Sintern der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) oder des trockenen bzw. getrockneten Formkörpers von Stufe (b).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ALUMINIUMOXID ENTHALTENDEN GESINTERTEN MATERIALS

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumoxid enthaltenden gesinterten Materials, das sich insbesondere als Schleifmittel bzw. zur Herstellung von Schleifmaterialien eignet.

Aluminiumoxid wird als Korund aufgrund seiner hohen Härte und vergleichsweise niedrigen Herstellungskosten industriell in großen Mengen zu Schleifmitteln verarbeitet. Das am häufigsten verwendete Ausgangsmaterial ist der Schmelzkorund, der aus großen Kristallen besteht, die eine regellose, aber scharfkantige Gestalt besitzen. Daneben gibt es den Sinterkorund, der über Sinterprozesse aus α - Al_2O_3 -Pulvern oder Aluminiumoxid-Modifikationen hergestellt wird. Im Unterschied zum Schmelzkorund besitzt der Sinterkorund ein Gefüge, das je nach Qualität der Ausgangspulver, Art und Menge der Zusätze sowie der Sinterbedingungen aus Körnern im Größenbereich von einigen 100 nm bis mehreren 10 μm besteht. Weiter ist bekannt, daß die verschiedenen sinterfähigen Aluminiumoxid-Modifikationen sowie ihre Vorläufermaterialien (Boehmit usw.) für sich alleine zu monolithischen Al_2O_3 -Keramiken sintern. Die genauen Sinter Temperaturen hängen von der Partikelgröße und der Oberflächenbeschaffenheit ab, ändern aber nichts am prinzipiellen Vorgang der Monolithbildung, d.h. am Korngrößenwachstum. Andererseits ist es für viele Verwendungszwecke wünschenswert, ein zwar möglichst kompaktes, aber doch feinkörniges Material zu erhalten, da sich hierdurch Gebrauchseigenschaften wesentlich beeinflussen lassen. Es ist fernerhin bekannt, daß Zusätze anderer geeigneter Metalloxide, beispielsweise MgO , als Wachstumsinhibitoren für die Al_2O_3 -Partikel wirken, aber gleichzeitig die Gebrauchseigenschaften verschlechtern (Spinellbildung). Weiter können feinkörnige (submikron) und dichte Gefüge von Al_2O_3 über den Sol-Gel-Prozeß unter Zuhilfenahme von Nukleierungsmitteln (z.B. Teilchen von α - Al_2O_3 ,

Fe_2O_3 , Cr_2O_3 usw.) erhalten werden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von für Schleifzwecke geeigneten, Aluminiumoxid enthaltenden gesinterten Materialien bereitzustellen, in dem das Kornwachstum des Aluminiumoxids während des Sintervorgangs stark gehemmt wird, das aber dennoch ohne Zugabe bekannter Nukleierungsmittel Sinterkörper mit feinkörnigem Gefüge, hoher Dichte und hohen mechanischen Festigkeits- und Zähigkeitswerten liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines für Schleifzwecke geeigneten, Aluminiumoxid enthaltenden gesinterten Materials, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (a) Herstellung einer homogenen Mischung, die (i) mindestens eine sinterfähige, gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Aluminiumoxid-Modifikation mit einer Korngröße von bis zu 20 μm , (ii) mindestens eine Verbindung des Siliciums, die bei der thermischen Zersetzung ein Carbide, Nitrid, Oxid, Borid und/oder eine Mischphase derselben von Si (und gegebenenfalls Ti, Zr, Cr und/oder W) liefert, vorzugsweise eine Verbindung von Si mit mindestens einem Element aus der Gruppe C, N, O, B, (und gegebenenfalls mindestens einem Element aus der Gruppe Ti, Zr, Cr und W), insbesondere in Form eines Polycarbosilans, Hydridopolycarbosilans, Metallocarbosilans, Polysilans, Polyborosiloxans, Polyaminocarbosilans, Polysilazans und/oder Polyborosilazans, und gegebenenfalls (iii) einen oder mehrere Vertreter aus der Gruppe der Dispergierhilfsmittel, Formgebungshilfsmittel und Sinterhilfsmittel umfaßt;
- (b) gegebenenfalls Formgebung der trockenen bzw. teilweise oder vollständig getrockneten Mischung von Stufe (a); und

- (c) Sintern der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) oder des trockenen bzw. getrockneten Formkörpers von Stufe (b).

Als sinterfähige Aluminiumoxid-Modifikationen können zum Beispiel α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , Boehmit, Pseudoboehmit, Hydrargilit, Bayerit oder Mischungen derselben eingesetzt werden. Der Einsatz von Mischungen, z.B. von α - Al_2O_3 und Boehmit, kann sich in bestimmten Fällen vorteilhaft auf die Eigenschaften des Endprodukts (z.B. Schleifleistung) auswirken. Die sinterfähige Aluminiumoxid-Modifikation kann aber z.B. auch durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des letztgenannten Verfahrens verfährt man beispielsweise so, daß man

- (i) eine hydrolysierbare, molekulare (vorzugsweise komplexierte) Aluminium-Verbindung in an sich bekannter Weise einer hydrolytischen Kondensation unter Herstellung eines nanodispersen Sols unterzieht; oder
- (ii) eine metastabile, in α - Al_2O_3 umwandelbare Aluminium-Sauerstoffverbindung (z.B. Boehmit) in an sich bekannter Weise in ein nanodisperses Sol überführt; oder
- (iii) die gemäß (i) und (ii) erhaltenen Produkte in beliebigem Verhältnis homogen miteinander mischt; oder
- (iv) die gemäß (i), (ii) oder (iii) erhaltenen Produkte im Gewichtsverhältnis von 99:1 bis 1:99 auf Feststoffbasis mit handelsüblichem α - Al_2O_3 -Sinterpulver mit einer Teilchengröße von > 100 nm homogen mischt;

und das so erhaltene Produkt in üblicher Weise in ein Gel überführt.

Wie bereits oben erwähnt, kann die sinterfähige Aluminiumoxid-Modifikation oberflächenmodifiziert sein, vorzugsweise mit einer organischen Verbindung und insbesondere mit einer ein- oder mehrbasigen aromatischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen. Konkrete Beispiele hierfür sind Propionsäure, Hexansäure, Stearinsäure und Benzoesäure. Bezüglich des Verfahrens der Oberflächenmodifizierung und der dabei einsetzbaren Modifizierungsmittel kann zum Beispiel auf die DE-A-4212633 Bezug genommen werden.

Vorzugsweise liegt die Korngröße der sinterfähigen Aluminiumoxid-Modifikation in der obigen Mischung von Stufe (a) bei nicht mehr als 10 μm , insbesondere nicht mehr als 5 μm . Besonders bevorzugte Korngrößen liegen im Submikron- und nanoskaligen Bereich, z.B. zwischen 0,1 und 1 μm (vorzugsweise 0,3 bis 0,6 μm). Verfahren zur Herstellung derartiger Pulver aus handelsüblichen Materialien sind dem Fachmann bekannt und werden auch in den anschließenden Beispielen veranschaulicht.

Wie oben erwähnt, können die sinterfähigen Aluminiumoxid-Modifikationen auch in Kombination miteinander eingesetzt werden und insbesondere können sie auch von plättchenförmiger Morphologie sein.

Bei der Komponente (ii) der obigen Mischung von Stufe (a) handelt es sich um elementorganische Hartstoffvorläufer, die die Kompositeigenschaften (Gefügebildung, Dichte, Härte, Zähigkeit, Kornwachstum usw.) beeinflussen. Diese Vorläufer führen beim Sintern zu einem Hartstoff, der ein Carbid, Oxid, Borid, Nitrid und/oder eine entsprechende Mischphase wie beispielsweise ein Oxycarbid, Oxynitrid, Carbonitrid und/oder Boronitrid von Silicium und gegebenenfalls Ti, Zr, Cr und/oder W ist. Vorzugsweise enthält dieser Hartstoff (zumindest) SiC, gegebenenfalls in Verbindung mit einer oder mehreren davon verschiedenen Silicium-Hartstoffverbindungen. Demgemäß ist es bevorzugt, als Komponente (ii) der Mischung von Stufe (a)

mindestens eine Verbindung einzusetzen, die neben Silicium auch Kohlenstoff enthält, z.B. ein Polycarbosilan, Hydridopolycarbosilan, Metallocarbosilan oder Polysilan, insbesondere ein (oligomeres oder polymeres) Polycarbosilan, z.B. ein Phenylgruppen-haltiges Polycarbosilan wie beispielsweise Diphenylpolycarbosilan. Insbesondere ist durch die Verwendung von z.B. Polycarbosilanen die Möglichkeit der Zähigkeits-erhöhenden in situ-Bildung von nanoskaligen SiC-Partikeln und gegebenenfalls von SiC-Whiskern und die Möglichkeit der Konservierung der ursprünglich vorhandenen Kornmorphologie von ebenfalls Zähigkeitserhöhenden Mikro- und Nanoplatelets gegeben.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Komponente (ii) Verbindungen eingesetzt, die bei der thermischen Zersetzung andere Verbindungen, vorzugsweise Siliciumcarbid, ergeben, deren Sinter-Endtemperatur noch oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumoxids liegt. Ihr Zusammenwirken mit der Komponente (i) führt dazu, daß das Kornwachstum des Aluminiumoxids sehr stark gehemmt wird und ohne Zugabe bekannter Nukleierungsmittel doch ein Sinterkörper mit hoher Dichte und hohen mechanischen Festigkeitswerten resultiert. Es wird angenommen, daß die Einlagerung des Hartstoffes (z.B. des Siliciumcarbids) im Nano-Strukturbereich erfolgt und die Aluminiumoxid-Körnungen separiert, dabei aber doch einen festen Zusammenhalt vermittelt. Wahrscheinlich wird dies überwiegend dadurch bewirkt, daß die Hartstoffe bis in die molekulardisperse Verteilung völlig homogen auf die Aluminiumoxid-Matrix aufgebracht werden können. Hierfür sind die speziellen Eigenschaften der Komponente (ii) maßgebend: es handelt sich um (vorzugsweise oligomere bzw. polymere) flüssige und/oder gut in gängigen (organischen) Lösungsmitteln lösliche Silicium-Verbindungen. Diese können z.B. unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit in diesen organischen Lösungsmitteln, ihrer Schwerflüchtigkeit und ihren Zersetzungs- und Keramisierungseigenschaften ausgewählt werden.

In das Molekülgerüst dieser Verbindungen, speziell dasjenige der Polycarbosilane, kann entweder schon bei der n Darstellung oder mit Hilfe nachgeschalteter Umsetzungen ein bestimmter Anteil der erwähnten Heteroelemente in Form von gegebenenfalls Organo-substituierten Baugruppen eingebracht werden.

Diese Heteroelemente liegen nach dem Sintern ebenfalls in völlig homogener Verteilung im gesinterten Produkt vor, wodurch lokale Konzentrationsgradienten vermieden werden. Nach dem gleichen Verfahren können auch Polysilazane als Korngrößen-Modifikatoren eingesetzt werden. Weiter ist es so möglich, durch in situ gebildetes Titan-, Wolfram-, Chrom- oder Zirkoncarbid eine weitere Verstärkung des Endproduktes zu erreichen. Eine Verstärkung des Endproduktes kann auch dadurch erzielt werden, daß Polycarbosilane und andere Materialien in Kombination mit Alkoholaten, Oxiden oder Salzen von Ti, Zr, Cr oder W eingesetzt werden, die mit dem Überschuß-Kohlenstoff der eingesetzten SiC-Vorläufer unter Bildung der entsprechenden Ti-, Zr-, Cr- und W-Carbide reagieren.

Gewünschtenfalls kann in der Komponente (ii) der Kohlenstoffgehalt dadurch erhöht werden, daß man dieser Komponente elementaren Kohlenstoff (vorzugsweise in Form von Ruß, Graphit und dergleichen und vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gewichts-% der Komponente (ii)) einverleibt.

Das Atomverhältnis von Silicium zu Kohlenstoff in der Komponente (ii) beträgt vorzugsweise höchstens 2:1, insbesondere höchstens 1:1. Bei den übrigen oben genannten Heteroatomen der Komponente (ii) beträgt das Atomverhältnis von Silicium zu Heteroatom(en) vorzugsweise nicht weniger als 5:1, bevorzugt nicht weniger als 10:1 und insbesondere nicht weniger als 20:1.

Die in der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (iii) der Mischung von Stufe (a) vorhandenen Dispergierhilfsmittel sollen die Dispergierbarkeit der eingesetzten Komponenten

verbessern und werden aus herkömmlichen für diesen Zweck bekannten Dispergierhilfsmitteln ausgewählt, z.B. Acrylaten und Fischölen.

5 Die ebenfalls gegebenenfalls eingesetzten Formgebungshilfsmittel sollen der Erhöhung der Grünfestigkeit der angestrebten Formkörper wie z.B. Schleifkörnung, Wendeschneidplatten usw. dienen. Auch zu diesem Zweck werden herkömmliche Materialien wie zum Beispiel Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, 10 insbesondere Polyethylenglykole, eingesetzt.

Die in Komponente (iii) gegebenenfalls anwesenden Sinterhilfsmittel beeinflussen insbesondere das Kornwachstum, die Gefügebildung und die Sintertemperaturen. Sehr weit 15 verbreitete Sinterhilfsmittel sind MgO und dieses enthaltende Mischoxide (z.B. Spinell). Die Sinteradditive können in Form von Pulvern oder keramischen Vorstufen zugegeben werden, wobei sich im letztgenannten Fall das Sinteradditiv im Verlauf des Calcinierens entwickelt. Erfindungsgemäß kann jedoch auf die 20 Verwendung von Sinterhilfsmitteln verzichtet werden bzw. deren Menge auf ein Minimum reduziert werden.

Was die relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten der Mischung von Stufe (a) anlangt, so liegt die Komponente 25 (i) vorzugsweise in einer Gesamtmenge von mindestens 70 Gewichts-%, insbesondere mindestens 75 Gewichts-% und noch bevorzugter mindestens 80 Gewichts-% des Gesamtgewichts der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) vor.

30 Die Komponente (ii) liegt vorzugsweise in einer Gesamtmenge von höchstens 30 Gewichts-%, vorzugsweise höchstens 25 Gewichts-%, und mindestens 0,25 Gewichts-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gewichts-%, in der trockenen Mischung von Stufe (a) vor.

35 Unter "trockener bzw. getrockneter Mischung von Stufe (a)" wird eine Mischung verstanden, die entweder bereits aus

Feststoffen herge teilt wurde oder aus der die gegebenenfalls bei ihrer Herstellung verwendeten oder gebildeten flüchtigen Bestandteile (z.B. Lösungs- oder Dispergiermittel, flüchtige Reaktionsprodukte usw.) in geeigneter Weise (z.B. durch Destillation) entfernt wurden.

Wünscht man einen möglichst feinkörnigen Aluminiumoxid-Sinterkörper, wird man zweckmäßigerweise nur relativ geringe Mengen an Komponente (ii) einsetzen, insbesondere solch Mengen, die zu einem Anteil von vorzugsweise 0,2 bis 2 Gewichts-% an im Sinterkörper verbleibendem Material aus Komponente (ii) führen. Entsprechend werden in diesem Fall auch möglichst geringe Mengen an anderen Zusätzen eingesetzt. Soll hingegen eine strukturverstärkende Wirkung erreicht werden, ist es zweckmäßig, die Gesamtmenge an Komponente (ii) so zu wählen, daß im gesinterten Endprodukt bezogen auf das Aluminiumoxid vorzugsweise 2 bis 20 Gewichts-% Material verbleiben, das auf die Komponente (ii) zurückzuführen ist.

Die Formgebungshilfsmittel und/oder Dispergierhilfsmittel werden in der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gewichts-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichts-%, eingesetzt. Werden Sinterhilfsmittel eingesetzt, liegt deren Anteil in der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) vorzugsweise bei 0,001 bis 15 Gewichts-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gewichts-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichts-% (z.B. 0,5 bis 2 Gewichts-%).

Weiter ist es bevorzugt, daß in der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) die Gesamtmenge an Komponente (iii) 15 Gewichts-%, insbesondere 10 Gewichts-%, und besonders bevorzugt 5 Gewichts-%, nicht übersteigt.

Bei der Herstellung einer homogenen Mischung in Stufe (a) geht man zum Beispiel so vor, daß man die feinteiligen Komponenten (i) und (iii) möglichst innig vermischt. Vorzugsweise werden

diese Komponenten durch Copräzipitation der entsprechenden Materialien oder durch gemeinsame Fällung im Sol-Gel-Verfahren homogen miteinander vermischt. Vorzugsweise wird die so vorbereitete Vormischung dann mit der Komponente (ii) homogen in der Weise gemischt, daß die Komponente (ii) in einer Lösung (oder auch in einer Emulsion oder Suspension) in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Toluol, Methylenchlorid oder Diethylether), der vorzugsweise ein Emulgator wie z.B. ein handelsübliches (nicht-ionisches) Tensid zugesetzt wurde, mit der Vormischung kombiniert wird. Die Komponente (ii) kann aber gegebenenfalls auch in geschmolzener flüssiger Form eingesetzt werden. Die gegebenenfalls erhaltene Aufschlammung kann dann durch ein geeignetes Trocknungsverfahren (z.B. Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung oder einfaches Abdestillieren oder Abdunsten des Lösungsmittels) unter Rückgewinnung von eingesetzten Lösungsmitteln als Trockenmaterial gewonnen werden. Das völlig getrocknete, aber auch das nur teilweise getrocknete Material kann dann in der fakultativen Stufe (b) einem Formgebungsverfahren unterzogen werden, das entweder bereits zu einem für den Anwendungszweck geeigneten Formkörper mit definierter Geometrie führt oder das Material nur so weit verfestigt, daß es für die weiteren Behandlungsschritte brauchbar ist. Der durch Trocknung (z.B. normale Ofentrocknung (bevorzugt), Mikrowellentrocknung), Pressen (vorzugsweise kaltisostatisches (KIP) oder heißisostatisches (HIP) Pressen) und andere Formgebungsverfahren (insbesondere Extrusion mit oder ohne Vakuumentgasung) erhaltene Grünkörper kann anschließend, vorzugsweise unter Schutzgas (z.B. Argon, Stickstoff) oder einer anderen geeigneten Atmosphäre, durch eine (kontrollierte) Temperaturbehandlung in an sich bekannter Weise in das gesinterte Endprodukt überführt werden (Stufe (c)). Dabei treten zunächst thermische Umwandlungsreaktionen, Kondensationen und Zersetzungsreaktionen auf, die zur Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte führen, die mit dem Schutzgas abgeführt werden (oder durch Anlegen von Vakuum entfernt werden) können.

Anschließend sintert der Grünkörper und erreicht dann nahezu die maximal erreichbare Dichte. Die Sintertemperatur in Stufe (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt üblicherweise bei 1200 bis 1750°C, vorzugsweise 1300 bis 1700°C, und insbesondere 1400 bis 1650°C. Im allgemeinen wird mit einer Aufheizrate von etwa 2°C pro Minute und einer Haltezeit von etwa 3 Stunden bei der Maximaltemperatur gearbeitet. Daran schließt sich eine kontrollierte Abkühlung mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie in der Aufheizphase an.

Gemäß einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Komponente (ii) auch in Form eines Grünkörper-Materials aus einem vorangegangenen Ansatz eingesetzt werden. Insbesondere wird üblicherweise das vor der Sinterstufe anfallende Material, das die Komponenten (i) und (ii) sowie gegebenenfalls (iii) umfaßt, durch Brechen und Fraktionieren auf die gewünschte Kornverteilung eingestellt. Bei dieser Fraktionierung fällt ein sogenannter Feinanteil an, der jedoch nicht verworfen werden muß, sondern zur Einbringung eines Teils der Komponente (ii) oder der gesamten Komponente (ii) in die Mischung von Stufe (a) verwendet werden kann. Diese feinteiligen Zusätze (maximale Korngröße vorzugsweise 500 µm, insbesondere 300 µm und besonders bevorzugt 250 µm) bewirken ähnlich wie die reine Komponente (ii) ein geminderteres Kornwachstum in der Matrix während des Sinterns bei gleichzeitiger Einführung definierter Fehlstellen in die Matrix. In der Regel tragen diese Wirkungsweisen in der Summe zu einer deutlichen Verbesserung der Schleifleistung der Endprodukte bei.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Sinterkörper mit mikrokristallinem Gefüge - vorzugsweise mit Korngrößen von 0,05 bis 5 µm - und mit verbesserten Gebrauchseigenschaften hinsichtlich Härte (> 1600 GPa) und Zähigkeit, die sich insbesondere für Schleifzwecke bzw. die Herstellung von Schleifmaterialien eignen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne deren Umfang jedoch zu beschränken. Für diese Beispiele gilt allgemein folgendes:

- 5 Das verwendete "Martoxid^(R) CS 400 M" der Firma Martinswerke ist ein überwiegend aus α -Al₂O₃ bestehendes Aluminiumoxid mit einem 0,1 Gew.-%igen Zusatz von MgO. Herstellungsbedingt liegt es in Form von Hohlkugel-Agglomeraten aus Primärkörnern vor, deren Durchmesser $\geq 5 \mu\text{m}$ beträgt. Eine Änderung der
10 Oberflächenladung der Agglomerate führt zu einem Zerfall der Hohlkugeln in Primärteilchen ($\sim 1 \mu\text{m}$) und erlaubt so die Gewinnung dichter Grünkörper. Dieses Modifizierungsverfahren wird im folgenden als Desagglomeration bezeichnet.
- 15 Das eingesetzte "Disperal^(R)" der Firma Condea besteht überwiegend aus AlO(OH)·xH₂O (Böhmit-Form) und wird durch die im weiteren näher beschriebene Modifizierung in ein wäßriges Sol überführt. Dieses Sol kann durch eine anschließende Gelierung in ein Gel überführt werden, dessen Viskosität das Einbringen
20 des Poly(carbosilan)-haltigen Zusatzes erlaubt und insbesondere auch eine homogene Verteilung des Zusatzes in der Böhmit-Matrix ermöglicht. Die anschließende Trocknung führt zu einem Gelpulver, aus dem durch Brechen und Fraktionieren die gewünschte Kornverteilung hergestellt wird. Bei der Fraktionierung fällt der sogenannte Feinanteil (Korngröße $< 210 \mu\text{m}$)
25 an, der nicht verworfen werden muß, sondern als weiterer Zusatz in ein Böhmit-Gel bzw. in eine CS 400 M-Matrix eingebracht werden kann.
- 30 Der verwendete Emulgator war Arkopal^(R) N040 (Hoechst) d.h., ein Nonylphenolpolyglykoether. Die zugesetzte Menge betrug bei Ansätzen mit Böhmit 1 bis 12 Gew.-% (bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%) bezogen auf den Al₂O₃-Gehalt. Bei Ansätzen mit α -Al₂O₃ variierte der Zusatz zwischen 2 und 10 Gew.-%.

35

Als Lösungsmittel für das verwendete Poly(carbosilan)

(Poly(diphenylsilylen-co-methylen), im folgenden mit "PCS" abgekürzt) wurde Toluol gewählt. Der Zusatz an Toluol betrug bei den Böhmit-Ansätzen 2 bis 24 Gew.-% (bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%) bezogen auf den Al_2O_3 -Gehalt, während er bei den Versuchen mit desagglomeriertem CS 400 M mit 3 bis 15 Gew.-% bezogen auf den Al_2O_3 -Gehalt einging.

B e i s p i e l 1 (Vergleich)

10 Darstellung von Disperal SG-Pulver

1000 g Disperal (Böhmit) wurden in 3000 g deionisiertes Wasser eingebracht und mit 100 g Propionsäure (Oberflächenmodifizierungsmittel) versetzt. Die Suspension wurde acht Stunden lang unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

960 ml des so gewonnen Sols wurden in einem Mischer (Planetenmischverfahren) mit 8 ml einer 25%igen Ammoniaklösung versetzt und unter ständigem, langsamem Mischen vergelt.

Das homogene farblose Gel wurde in einer Schichtdicke von 2 cm auf Glasplatten aufgetragen, 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend weitere 24 Stunden bei 80 bis 100°C an der Luft getrocknet.

B e i s p i e l 2

Darstellung von Disperal SG-Pulver mit PCS-Zusatz

PCS wurde in Toluol gelöst und die resultierende, mit Emulgator versetzte Lösung wurde unter das Disperal-Gel gemischt. Die Herstellung des Sols und des Gels erfolgte wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Die Ansatzverhältnisse sind folgender Tabelle zu entnehmen:

13

Ansatz Nr.	Zusatz (Gew.-%)	PCS g	Emulgator g	Toluol g
1	1	2	2	4
2	3	6	6	12
5 3	5	10	10	20
4	10	20	20	40
5	12	24	24	48

Die Trocknung der Gele erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

B e i s p i e l 3 (Vergleich)

Desagglomeration von CS 400 M

1000 g CS 400 M wurde in 515 ml deionisiertem Wasser suspendiert und unter Rühren mit 10 g (1,0 Gew.-%) Zitronensäure versetzt (Feststoffgehalt 66%). Die so gewonnene Suspension wurde in einer Schichtdicke von 2 bis 5 cm auf Glasplatten ausgestrichen. Die Trocknung des Grünmaterials erfolgte zunächst für 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend bei 80 bis 100°C an der Luft.

B e i s p i e l 4

Darstellung von desagglomeriertem CS 400 M mit PCS-Zusatz

PCS wurde in Toluol gelöst und die resultierende Lösung wurde mit Emulgator versetzt. Das Gemisch wurde in die unter Beispiel 3 beschriebene Suspension eingebracht und anschließend mit Hilfe eines Mixers (Planetenmischverfahren) oder Disolvers homogenisiert. Daran schloß sich die Trocknung analog zu Beispiel 3 an.

Die Ansatzverhältnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

14

Ansatz Nr.	Zusatz (Gew.-%)	PCS g	Emulgator g	Toluol g
1	1	10	20	30
2	3	30	60	90
5 3	5	50	100	150

B e i s p i e l 5 (Vergleich)

10 Darstellung von CS 400 M/Disperal SG-Gemischen

Eine nach Beispiel 3 hergestellte CS 400 M-Suspension wurde mit Disperal SG Gelpulver versetzt, das Gemisch homogenisiert und anschließend getrocknet.

15

Die folgende Tabelle gibt die Ansatzverhältnisse wieder:

Gew.-Verhältnisse		Ansatzmengen/g	
CS 400 M zu Disperal SG		CS 400 M	Disperal SG
20 90:10		900	100
50:50		500	500
10:90		100	900

25

B e i s p i e l 6

Darstellung von CS 400 M/Disperal SG-Gemischen mit PCS

30 Die Darstellung erfolgte analog zu Beispiel 5, jedoch unter Verwendung eines Gelpulvers mit 3%igem Zusatz an PCS, hergestellt wie in Beispiel 2.

Die folgende Tabelle gibt die Ansatzverhältnisse wieder:

35

15

	Gew.-Verhältnisse	Ansatzmengen/g	
		CS 400 M	Disperal SG 3% PCS
5	CS 400 M zu Disperal SG 3% PCS		
	90:10	900	100
	50:50	500	500
	10:90	100	900

B e i s p i e l 7

Darstellung von CS 400 M/Disperal SG FA-Gemischen mit PCS-Zusatz

Die Darstellung erfolgte analog zu Beispiel 5, jedoch unter Verwendung eines Disperal-Gelpulvers mit 3 Gew.-%igem Zusatz an PCS, hergestellt wie in Beispiel 2, mit einer maximalen Teilchengröße von <210 µm (FA = Feinanteil).

Die folgende Tabelle gibt die Ansatzverhältnisse wieder:

	Gew.-Verhältnisse	Ansatzmengen/g	
		CS 400 M	Disperal SG FA 3% PCS
25	CS 400 M zu Disperal SG FA 3% PCS		
	90:10	900	100
	50:50	500	500
	10:90	100	900

B e i s p i e l 8 (Vergleich)

Extrusionsversuche mit CS 400 M/Disperal SG-Pulvergemischen

Das CS 400 M-Pulver, hergestellt nach Beispiel 3, wurde im Kneiter mit Disperal SG-Gelpulver (Beispiel 1) versetzt und mit deionisiertem Wasser angeschwämmt. Das Gemisch wurde mit 10 g Methylcellulose versetzt und im Kolbenextruder verdichtet.

Das gewonnene Material wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend weitere 24 Stunden bei 80 bis 100°C getrocknet.

Die folgende Tabelle gibt die Ansatzverhältnisse wieder:

5

Gew.-Verhältnisse		Ansatzmengen/g	
CS 400 M zu Disperal SG		CS 400 M	Disperal SG
90:10		180	20
50:50		100	100
10:90		20	180

10

B e i s p i e l 9

15

Extrusionsversuche mit Pulvergemischen von CS 400 M und Disperal SG mit PCS-Zusatz

Die Darstellung erfolgte analog zu Beispiel 8, jedoch unter Verwendung eines Gelpulvers mit 3 Gew.-%igem Zusatz an PCS, hergestellt wie in Beispiel 2.

20

Die folgende Tabelle gibt die Ansatzverhältnisse wieder:

Gew.-Verhältnisse		Ansatzmengen/g	
CS 400 M zu Disperal SG 3% PCS		CS 400 M	Disperal SG 3% PCS
90:10		180	20
10:10		100	100
10:90		20	180

30

B e i s p i e l 10

Extrusionsversuche mit Pulvergemischen von CS 400 M und Disperal SG FA mit PCS-Zusatz

35

Die Darstellung erfolgte analog zu Beispiel 9, jedoch unter

Verwendung eines Disperal-Gelpulvers mit 3 Gew.-%igem Zusatz an PCS, hergestellt wie in Beispiel 2, mit einer maximalen Teilchengröße von $<210 \mu\text{m}$ (FA = Feinanteil).

5 Die folgende Tabelle gibt die Ansatzverhältnisse wieder:

	Gew.-Verhältnisse CS 400 M zu Disperal SG FA 3% PCS	Ansatzmengen/g	
		CS 400 M	Disperal SG FA 3% PCS
10	90:10	180	20
	50:50	100	100
	10:90	20	180

15 B e i s p i e l 1 1

Pyrolyse der Grünmaterialien

20 Die nach Beispiel 1 bis 10 gewonnenen Grünmaterialien wurden zu einem Pulver zerkleinert und dieses zu einer definierten Kornverteilung fraktioniert. Die anschließende Sinterung bei 1450°C bzw. bei 1650°C mit einer Haltezeit von drei Stunden und einer Aufheizrate von 2°C pro Minute führte zu Körnern mit definierter Kornverteilung.

15 Die erhaltenen Körner wurden einem Schleiftest unterzogen, wobei die Schleifleistung jeweils in Bezug auf das entsprechende Material ohne PCS-Zusatz (Nullprobe) ermittelt wurde.

0 Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß die erfindungsgemäß hergestellten Materialien eine um den Faktor 1,2 bis 18 bessere Schleifleistung aufwiesen als die jeweilige Nullprobe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines für Schleifzwecke geeigneten, Aluminiumoxid enthaltenden gesinterten Materials, umfassend die folgenden Stufen:

(a) Herstellung einer homogenen Mischung, die

(i) mindestens eine sinterfähige Aluminiumoxid-Modifikation mit einer Korngröße von bis zu 20 μm ;

(ii) mindestens eine Verbindung des Siliciums, die bei der thermischen Zersetzung ein Carbid, Nitrid, Oxid, Borid und/oder eine Mischphase derselben von Si liefert; sowie gegebenenfalls

(iii) einen oder mehrere Vertreter aus der Gruppe der Dispergierhilfsmittel, Formgebungshilfsmittel und Sinterhilfsmittel

umfaßt;

(b) gegebenenfalls Formgebung der trockenen bzw. teilweise oder vollständig getrockneten Mischung von Stufe (a); und

(c) Sintern der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) oder des trockenen bzw. getrockneten Formkörpers von Stufe (b).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der sinterfähigen Aluminiumoxid-Modifikation um $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Boehmit, Pseudoboehmit, Hydrargilit, Bayerit oder Mischungen derselben handelt und/oder diese durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde.

- 5 3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sinterfähige Aluminium-oxid-Modifikation oberflächenmodifiziert ist, vorzugsweise mit einer Carbonsäure.
- 10 4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der Aluminium-oxid-Modifikation nicht mehr als 10 μm , insbesondere nicht mehr als 5 μm , beträgt.
- 15 5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (ii) um mindestens eine Verbindung von Si mit mindestens einem Element aus der Gruppe C, N, O, B, und gegebenenfalls mindestens einem Element aus der Gruppe Ti, Zr, Cr und W, vorzugsweise in Form eines Polycarbosilans, Hydridopolycarbosilans, Metallocarbosilans, Polysilans, Polyborosiloxans, Polyamidocarbosilans, Polysilazans und/oder Polyborosilazans, handelt.
- 20 6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (ii) mindestens Si und C enthält und vorzugsweise mindestens ein Polycarbosilan, insbesondere ein Polyphenylcarbosilan, umfaßt und/oder die Mischung von Stufe (a) zusätzlich elementaren Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Graphit, enthält.
- 0 7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergierhilfsmittel aus Acrylaten, Fischölen und Mischungen davon ausgewählt wird.
- 5 8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Formgebungshilfsmittel

aus Polyvinylalkoholen, Polyalkylenglykolen und Mischungen davon ausgewählt wird.

- 5 9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Sinterhilfsmittel aus MgO, Mg enthaltenden Mischoxiden und Mischungen davon ausgewählt wird.
- 10 10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (i) in einer Gesamtmenge von mindestens 70 Gewichts-%, vorzugsweise mindestens 80 Gewichts-%, in der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) enthalten ist.
- 15 11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (ii) in einer Gesamtmenge von höchstens 30 Gewichts-%, vorzugsweise höchstens 25 Gewichts-%, und mindestens 0,25 Gewichts-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gewichts-%, in der
20 trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) enthalten ist.
- 25 12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Formgebungshilfsmittel und/oder Dispergierhilfsmittel in der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) 0,05 bis 10 Gewichts-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichts-%, beträgt.
- 30 13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Sinterhilfsmittel in der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) 0,001 bis 15 Gewichts-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichts-%, beträgt.
- 35 14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Kom-

ponente (iii) nicht mehr als 15 Gewichts-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gewichts-%, der trockenen bzw. getrockneten Mischung von Stufe (a) ausmacht.

- 5 15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (ii) in Form eines aus einem vorangegangenen Ansatz erhaltenen Produkts von Stufe (a), das in trockener, feinteiliger Form vorliegt, eingesetzt wird.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Produkt von Stufe (a) eine maximale Teilchengröße von 500 µm, vorzugsweise von 300 µm und insbesondere von 250 µm aufweist.
- 15 17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Sintertemperatur in Stufe (c) 1200 bis 1750°C, vorzugsweise 1400 bis 1650°C, beträgt.
- 20 18. Gesintertes Material, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17.
- 25 19. Gesintertes Material nach Anspruch 18 in der Form von Schleifkörpern oder Schleifscheiben.
- 30 20. Verwendung des gesinterten Materials nach Anspruch 18 zur Herstellung von Schleifmitteln, vorzugsweise Schleifscheiben oder Schleifblättern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B35/117 C04B35/111 C04B35/634

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 196 387 (K.AYAMA ET AL.) 23 March 1993 see column 5, line 25 - column 8, line 2; claims; examples; table 1	1,2,4,5, 11,15-20
Y		
A	see the whole document	3 3,6-10, 12-14

X	DATABASE WPI Week 8150 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-92003D & JP,A,56 140 065 (KUROSAKI REFRACTORIES KK) see abstract	1,2,5,6, 17

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 1996

Date of mailing of the international search report

18.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harbron, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04936

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,93 21127 (INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN) 28 October 1993 cited in the application see claims 2,4 ---	3
A	EP,A,0 571 866 (H.C.STARCK GMBH) 1 December 1993 see the whole document ---	1,2, 15-20
A	WO,A,93 01146 (BAYER AG) 21 January 1993 ---	
A	EP,A,0 305 759 (GTE) 8 March 1989 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04936

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5196387	23-03-93	JP-A- 4037644	07-02-92
WO-A-9321127	28-10-93	DE-A- 4212633	21-10-93
		EP-A- 0636111	01-02-95
		JP-T- 7505359	15-06-95
EP-A-571866	01-12-93	DE-C- 4217721	04-11-93
		HU-A- 67396	28-04-95
		JP-A- 6033040	08-02-94
WO-A-9301146	21-01-93	DE-A- 4122764	14-01-93
		DE-A- 4134694	22-04-93
		DE-A- 4212593	21-10-93
		DE-D- 59203599	12-10-95
		EP-A- 0593548	27-04-94
		JP-T- 6509127	13-10-94
EP-A-305759	08-03-89	CA-A- 1320815	03-08-93
		US-A- 5080844	14-01-92
		US-A- 5167887	01-12-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04936

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B35/117 C04B35/111 C04B35/634

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 196 387 (K.AYAMA ET AL.) 23.März 1993 siehe Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 8, Zeile 2; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1	1,2,4,5, 11,15-20
Y		
A	siehe das ganze Dokument	3 3,6-10, 12-14
X	--- DATABASE WPI Week 8150 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-92003D & JP,A,56 140 065 (KUROSAKI REFRACTORIES KK) siehe Zusammenfassung ---	1,2,5,6, 17
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18.04.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Harbron, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04936

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO,A,93 21127 (INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN) 28.Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 2,4 ---	3
A	EP,A,0 571 866 (H.C.STARCK GMBH) 1.Dezember 1993 siehe das ganze Dokument ---	1,2. 15-20
A	WO,A,93 01146 (BAYER AG) 21.Januar 1993 ---	
A	EP,A,0 305 759 (GTE) 8.März 1989 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04936

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5196387	23-03-93	JP-A- 4037644	07-02-92
WO-A-9321127	28-10-93	DE-A- 4212633	21-10-93
		EP-A- 0636111	01-02-95
		JP-T- 7505359	15-06-95
EP-A-571866	01-12-93	DE-C- 4217721	04-11-93
		HU-A- 67396	28-04-95
		JP-A- 6033040	08-02-94
WO-A-9301146	21-01-93	DE-A- 4122764	14-01-93
		DE-A- 4134694	22-04-93
		DE-A- 4212593	21-10-93
		DE-D- 59203599	12-10-95
		EP-A- 0593548	27-04-94
		JP-T- 6509127	13-10-94
EP-A-305759	08-03-89	CA-A- 1320815	03-08-93
		US-A- 5080844	14-01-92
		US-A- 5167887	01-12-92

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT World Organization for Intellectual Property.

International Patent Application published according to the Agreement on the International Cooperation in the Field of Patent Matters (PCT).

International Patent Classification⁶: C 04 B 35/117, 35/111, 35/634
International Publication Number: WO 96/18588
International Publication Date: June 20, 1996
International File No.: PCT/EP 95/04936
International Filing Date: December 13, 1995
Priority Dates: P 44 44 597.0, Dec. 14, 1994, DE

Applicant: (for all Member States except US)
C. KLINGSPOR, Ltd.,
36 Hütten Street, D-35708 Haiger (DE)

Inventors/ Applicant (for US only):
POLLIGKEIT, Wolfgang, D-35746 Herborn (DE)
SARTORI, Peter, D-47495 Rheinberg (DE)

Representative: BARZ, Peter, Patent Attorney, D-80803 Munich (DE)

Member States: CN, JP, NO, US,
European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

Published: With International Search Report
Prior to the Expiration Date of admissible Changes of the Claims.
Publication will be repeated, if changes are submitted.

Title: A Method for Preparing a sintered Material containing
Aluminum Oxide

Abstract

The invention deals with a method for preparing a sintered material, which contains aluminum oxide and is suitable for grinding purposes. The method comprises the following steps:

- (a) Preparing a homogeneous mixture, which contains
 - (i) at least one sinterable modified form of aluminum oxide with a grain size of up to 20 μm ,
 - (ii) at least one silicon compound which, on thermal decomposition, will produce a silicon carbide, nitride, oxide or boride and/or a mixed phase thereof, and optionally
 - (iii) one or a plurality of substitutes from the group of dispersing auxiliary agents and sintering agents;
- (b) optionally shaping the dry or partially or completely dried mixture from step (a); and
- (c) sintering the dry or dried mixture from step (a) or the dry or dried shaped body from the step (b).

A Method for Preparing a Sintered Material containing Aluminum Oxide

The present invention deals with a process for preparing a sintered material, which contains aluminum oxide and is particularly suited as an abrasive mineral or for preparing abrasive grinding tools, respectively.

Due to its hardness and relatively low production costs, aluminum oxide (in the form of corundum), has been widely used in large amounts for preparing abrasive grinding tools. The most frequently employed starting material, is the fused alumina material, consisting of large crystals with an irregular but sharp-edged shape. In addition thereto, sintered aluminas have also been known, which are prepared by sintering α - Al_2O_3 powder or other aluminum oxide modifications. In contrast to the fused aluminas, these sintered aluminas have a structure consisting mineral grains in the order from some 100 nm up to several 10 μm , depending on the quality of the starting powder, the type and amount of the additives, as well as also depending on the sintering conditions. Furthermore, it has been known, that the various sinterable aluminum oxide modifications, as well as also their precursor materials (boehmite, etc.), may sinter by themselves to monolithic Al_2O_3 - ceramics. The particular sintering temperatures depend on the particle size and the surface conditions, but the temperatures will not change anything in regard to the formation of the monolithic ceramics, i.e. the growth of the mineral grains. At the other hand, it is desirable for many application purposes to obtain a possibly compact, but also fine-grainy material, since this kind of structure will greatly affect the application properties. Furthermore, it has been known, that additions of other suitable metal oxides, such as e.g. MgO , will function as a growth inhibitor for the aluminum oxide particles, but will also deteriorate at the same time the application properties (spinel formation). Furthermore, fine-grainy (submicron) and dense structures of Al_2O_3 may be obtained by means of the sol-gel process under the addition of so-called nucleating agents (e.g. small particles of α - Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc.).

It is an objective of the present invention to develop a process for preparing sintered materials containing aluminum oxide, which are suited for abrasive grinding purposes, whereby the grain growth of the aluminum oxide during the sintering process will be strongly inhibited, and sintered products will be obtained with a fine-grainy structure, a high density and high mechanical strength- and toughness properties without the addition of the known nucleating agents.

These objectives have been achieved according to the invention by a process for preparing sintered materials, which contain aluminum oxide and are suitable for abrasive grinding purposes, whereby the process comprises the following process steps:

- (a) Preparing a homogeneous mixture, which contains
- (i) at least one sinterable, eventually surface-modified alumina modification with a grain size of up to 20 μm ,
 - (ii) at least one silicon compound which, on thermal decomposition, will produce a silicon carbide, nitride, oxide or boride and/or a mixed phase thereof, (and as the case may be, of Ti, Zr, and/or W), preferably a compound of Si with at least one element of the group C, N, O, B (and as the case may be, at least one element of the group Ti, Zr, Cr and W), in particular in the form of a polycarbosilane, hydrido-polycarbosilane, metallo-carbosilane, polysilanes, poly-(borosiloxanes), poly-aminocarbosilanes, polysilazanes and/or poly-(borosilazanes) and optionally
 - (iii) one or several compounds selected from the group of dispersing auxiliary agents, shaping or molding agents and sintering aids;
- (b) optionally, a shaping (molding) of the dry, i.e. a partially or completely dried mixture of the process step (a); and
- (c) a sintering the dry or dried mixture, respectively, of the process step (a) or the dry or dried shaped material, respectively, of the process step (b).

As the sinterable aluminum oxide modifications, the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, boehmite, pseudo-boehmite, hydrargillite, bayerite or mixtures therefrom may e.g. be employed. The use of mixtures of e.g. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and boehmite may have in certain cases an advantageous effect on the properties of the final product (e.g. grinding efficiency). However, the sinterable aluminum oxide modifications may e.g. also be prepared by a sol-gel process. In a preferred form of execution of the last mentioned process method, the following process steps are e.g. employed:

- (i) A hydrolyzable molecular (preferably complexed) aluminum compound is subjected in a known manner to a hydrolytic condensation under the formation of a nano-dispersed sol; or
- (ii) a metastable aluminum oxygen compound (e.g. boehmite) capable of being converted into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, is converted in a known manner into a nano-dispersed sol; or
- (iii) the products obtained according to (i) and (ii) are homogeneously mixed in any desired ratio; or
- (iv) the products obtained according to (i), (ii) or (iii) are homogeneously mixed with a commercial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintering powder having a particle size of $> 100\text{ nm}$ in a weight-ratio from 99:1 to 1:99 (based on solids);

whereby the obtained product is converted in the usual manner into a gel.

As already mentioned above, the sinterable aluminum oxide modifications may be surface-treated or modified, preferably by an organic compound, and in particular by a mono- or polybasic aromatic, cycloaliphatic or aliphatic carboxylic acid with 2 to 22 carbon atoms. Examples of the acids would include propionic acid, hexanoic acid, stearic acid and benzoic acid. In regard to the

process of a surface treatment and the modifying agents suited for this purpose, reference shall e.g. be made to the DE-A 42 12 633.

Preferably, the grain size of the sinterable aluminum oxide modifications in the aforementioned mixture of the process step (a) is not to be larger than 10 μm , in particular not larger than 5 μm . The particularly preferred grain sizes are in the sub-micron and nano-scale range, e.g. between 0.1 and 1 μm (preferably 0.3 to 0.6 μm). The methods for preparing these powders from commercial materials are known to the skilled artisan and will also be described in the examples below.

As already mentioned, the sinterable aluminum oxide modifications may also be employed in combination with each other and, in particular, the particles may also have a platelet-shaped morphology.

At the component (ii) of the aforementioned mixture of the process step (a), the compound is an element-organic precursor of the hard mineral, by which the composite properties (crystal structure, density, hardness, toughness, grain growth) will be affected. During the sintering, these precursors will form a hard substance, which may be a carbide, oxide, boride, nitride and/or a respective mixed phase, such as e.g. an oxycarbide, oxynitride, carbonitride and/or boronitride of silicon and, as the case may be, Ti, Zr, Cr and/or W. Preferably, this hard material contains (at least) SiC, as the case may be in combination with one or several different silicon hard-substances. Therefore, it is preferred to use at least one compound as the component (ii) of the mixture of the process step (a), which contains also carbon besides the silicon, such as e.g. a polycarbosilane, a hydrido-polycarbosilane, a metallo-carbosilane or polysilane, in particular a (oligomeric or polymeric) polycarbosilane, e.g. a phenyl groups containing polycarbosilane, such as diphenyl-polycarbosilane. In particular, due to the use of e.g. polycarbosilane, the possibility of an *in situ* formation of nano-scale SiC-particles and eventually also SiC-whiskers will be given, which will increase the toughness and the possibility of a conservation of the originally present grain morphology of the also toughness-increasing micro- and nano-platelets.

In the process according to the invention, compounds are employed as the component (ii), which will undergo a conversion into other compounds due to the thermal degradation, preferably silicon carbide with a sintering end-temperature still higher than the melting point of the aluminum oxide. The interaction of this compound with the component (i) will result in a strong inhibition of the grain growth of the alumina without the need for an addition of the known nucleating agents. Thereby, a sintered product will be obtained exhibiting a high density and high mechanical strength properties. It is assumed, that the incorporation of the hard-substances (e.g. silicon carbide) occurs in the nano-structural range and the aluminum oxide grains will be kept separated, whereby however, a strong cohesiveness will be achieved. This may probably be explained by the fact, that the hard substances are completely homogeneously dispersed onto the aluminum oxide matrix in a molecularly dispersed manner. Therefore, the particular properties of the component (ii) are relevant. This component is comprised of (preferably oligomeric or polymeric) liquid and/or dissolved silicon compounds in the usual (organic) solvents. These Si-compounds may e.g. be selected by considering their solubility in these solvents, their low volatility and their decomposition properties to form ceramic materials.

In the molecular structure of these compounds, in particular the structure of the polycarbosilanes, a certain amount of the mentioned hetero-elements may be incorporated, as the

case may be, in the form of organo-substituted structural groups, either already during the synthesis of these compounds or during the later reaction with the respective reactants.

After the sintering, these hetero-elements will also be present in the sintered product in a completely homogeneous distribution, whereby local concentration gradients will be avoided. In the same way, polysilazanes may also be used as a grain-growth modifier. Furthermore, it is possible in this manner to achieve a further reinforcement of the final product by *in situ* formed titanium-, tungsten-, chromium- or zirconium carbide. A reinforcement of the final product may also be achieved by adding polycarbosilanes and other materials in combination with alcoholates, oxides or salts of Ti, Zr, Cr or W, which will react with the excess of carbon of the employed SiC-precursors under the formation of the respective Ti-, Zr-, Cr- and W-carbides.

If desired, the carbon content in the component (ii) may be increased by adding elementary carbon (preferably in the form of carbon black, graphite and the like and preferably in amounts of less than 10 weight-% of the component (ii)).

The atom ratio of silicon to carbon in the component (ii) is preferably maximally 2:1, most preferably maximally 1:1. In regard to the other hetero atoms of the component (ii), the atom ratio of silicon to the hetero atom(s) is preferably not less than 5:1, most preferably not less than 10:1 and in particular not less than 20:1.

The dispersing agents present in the optionally employed component (iii) of the mixture of the process step (a), are to improve the dispersability of the employed component, and are to be selected for this purpose from the conventional and known dispersing aids, such as e.g. acrylates and fish-oils.

The also optionally employed molding (or shaping) auxiliary compounds are to increase the "green" strength of the desired shaped particles, such as e.g. the abrasive mineral grains, reversible tool bits, etc. For this purpose, too, conventional materials may be employed, such as e.g. poly-(vinyl alcohol), poly-(alkylene glycols), in particular poly-(ethylene glycols).

The sintering aids optionally present in the component (iii), will particularly affect the grain growth, the formation of structures and the sintering temperature. A widely used sintering aid is MgO and also mixed oxides containing MgO (e.g. spinel). The sintering additives may be added in the form of powders or ceramic precursors, whereby in the last mentioned case, the sintering additive may be formed *in situ* during the calcination process step. However, according to the invention, the use of sintering aids may be omitted or the added amounts may be reduced to a minimum, respectively.

In regard to the relative weight ratios of the individual components of the mixture of the process step (a), the component (i) is preferably present in a total concentration of at least 70 weight-%, in particular at least 75 weight-% and most preferably at least 80 weight-% of the total weight of the dry or dried mixture of the process step (a), respectively.

The component (ii) is preferably present in a total concentration of maximal 30 weight-%, in particular maximal 25 weight-%, and at least 0.25 weight-%, preferably at least 0.5 weight-% in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively.

The term "dry or dried mixture of the process step (a), respectively," is to mean a mixture, which has either been prepared from already available solid materials or from which the volatile components (e.g. solvents or dispersing media, or volatile reaction products, etc.) eventually employed or formed during the process of preparation, have been removed in a suitable manner (e.g. by means of a distillation).

If a possibly fine-grainy sintered alumina is desired, only relatively small amounts of the component (ii) are suitably employed, in particular amounts, which form a remaining concentration of the component (ii) in the sintered material in the range from 0.2 to 2 weight-%. Accordingly, possibly small amounts of other additives have also to be employed in this case. At the other hand, if a structurally pronounced effect is to be achieved, the total amount of the component (ii) is suitably selected in such a way, that 2 to 20 weight-% of the material derived from the component (ii) will preferably remain in the sintered final product as based on the aluminum oxide.

The shaping (molding) auxiliary agents and/or the dispersing agents are added into the dry or dried mixture of the process step (a), respectively, in an amount from 0.05 to 10 weight-%, in particular from 0.1 to 5 weight-%. If sintering aids are employed, the concentration in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively, is preferably in the range from 0.001 to 15 weight-%, in particular from 0.01 to 10 weight-%, most preferably from 0.1 to 5 weight-% (e.g. 0.5 to 2 weight-%).

Furthermore, it is preferred, that the total concentration of the component (iii) in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively, will not exceed 15 weight-%, in particular 10 weight-% and most preferably 5 weight-%.

At the preparation of a homogeneous mixture in the process step (a), the fine-powdery components (i) and (iii) are e.g. at first thoroughly mixed. Preferably, these components are homogeneously blended by a co-precipitation of the respective substances or by a co-precipitation by using the sol-gel process methods. Then, the pre-mixture prepared in this manner is preferably homogeneously mixed with the component (ii) in such a way, that the component (ii) is added as a solution (or also in the form of an emulsion or suspension) in an organic solvent (e.g. toluene, methylene chloride or diethyl ether), whereby the solution is preferably admixed with an emulsifier, such as e.g. a commercial (non-ionic) surfactant and, then, combined with the pre-mixture. However, as the case may be, the component (ii) may also be added in the molten, liquid state. The eventually obtained pasty dispersion may be converted into a dry material by a suitable drying process (e.g. by a rotary evaporator, a spray-drying or by a simple stripping or evaporating of the solvent) under a recovery of the employed solvents. The completely or only partly dried material may, then, be subjected to the optionally process step (b) for providing a forming or shaping of the material, which will result either already in a defined geometry as suited for a particular application purpose or only in a preliminary shaping as needed for the further processing stages. The "green body" obtained after drying (e.g. normal oven drying (preferred) or microwave drying), pressing (preferably cold-isostatic (CIP) or hot-isostatic (HIP) pressing) and other forming processes (in particular extrusion processes with or without vacuum degassing), may subsequently be subjected to a (controlled) temperature treatment in a generally known manner, preferably under an inert gas atmosphere (e.g. argon, nitrogen) or another suitable atmosphere for producing the sintered final product (process step (c)). Thereby, the thermal transformation reactions will at first occur, and also condensation and degradation reactions resulting in the formation of volatile reaction products to be carried away by the inert gas (or to be removed by applying a vacuum).

Subsequently, the "green body" is sintered, whereby almost the maximally achievable density will be obtained. The sintering temperature in the process step (c) of the process according to the invention, is usually in the range from 1200 to 1750°C, preferably from 1300 to 1700°C and most preferably from 1400 to 1650°C. In general, a heatup rate of about 2°C per minute is applied and a residence time of about 3 hours at the maximal temperature. Thereafter, a controlled cooling is applied with about the same rate as during the heatup phase.

According to another preferred form of execution of the process according to the invention, the component (ii) may also be employed in the form of a "green body" material from an earlier batch of preparation. In particular, the material obtained prior to the sintering stage containing the components (i) and (ii) and eventually also (iii), is usually converted into the desired particle size distribution by means of crushing and fractionating (screening). At this fractionation, a so-called fraction of "fines" is also obtained, which is, however, not to be discarded, but used for incorporating a part of the component (ii) or also the entire amount of the component (ii) into the mixture of the process step (a). These added fine particles (maximal grain size preferably 500 µm, in particular 300 µm and most preferably 250 µm) have a similar effect as the pure component (ii) by inhibiting the grain growth in the matrix during the sintering, while also introducing defined defects in the matrix. Usually, these effects collectively contribute to a clear improvement of the grinding efficiency of the final products.

The process according to the invention will provide a sintered material with a micro-crystalline structure - preferably with grain sizes from 0.05 to 5 µm - and with improved application properties in regard to hardness (> 1600 GPa) and toughness, which are particularly suited for grinding purposes or for the preparation of abrasive grinding tools, respectively.

The following examples are to further explain the invention without being construed, however, as a limitation of the scope of the invention. For these examples, the following is generally applicable:

The employed "MartoxidTM CS 400 M" of the Martins Works Company, is an aluminum oxide primarily consisting of α -Al₂O₃ with a MgO addition of 0.1 weight-%. Due to the process of preparation, the mineral consists of agglomerates of primary grains in the form of hollow spheres with a diameter of ≥ 5 µm. A change of the surface charges of the agglomerates will cause a decomposition of the hollow spheres into primary particles (≈ 1 µm) and will, thereby, permit the preparation of very dense "green bodies". This modification process shall be called in the following a "desagglomeration"

The employed DisperalTM of the Condea Company primarily consists of AlO(OH) · xH₂O (boehmite) and is transformed into an aqueous sol by a process yet to be further described. By a subsequent gelation, this sol will be transformed into a gel exhibiting a viscosity, which will still permit the incorporation of the polycarbosilane additive and also in particular, a homogeneous distribution of the additive in the boehmite matrix. Subsequently, the gel is dried and by means of crushing and fractionating, the desired grain size distribution is obtained. At the fractionation, a so-called fine fraction is obtained (particle size < 210 µm), which is not to be discarded, but recycled as another addition into the boehmite gel or into the CS 400 M matrix.

As the emulsifier, *Arkopal*TM N040 (Hoechst) was employed, i.e. a nonylphenol polyglycol ether. At a batch prepared with boehmite, the added amount was 1 to 12 weight-% (preferably 3 to 5 weight-%) based on the Al_2O_3 -content, while at a batch prepared with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, the added amount varied between 2 and 10 weight-%.

As the solvent for the employed polycarbosilane (= poly-(diphenylsilylene-co-methylene), in the following briefly called "PCS"), toluene was selected. At the batch with boehmite, the toluene addition was 2 to 24 weight-% (preferably 6 to 10 weight-%) based on the Al_2O_3 -content, while in the experiments with the desagglomerated CS 400 M, the addition was 3 to 15 weight-% based on the Al_2O_3 -content.

EXAMPLE 1 (Control Example)

Preparation of Disperal Sol-Gel Powder

1000 g *Disperal* (boehmite) were added into 3000 g deionized water and admixed with 100 g propionic acid (surface modifying agent). The suspension was heated and stirred for 8 hours under reflux.

960 ml of the sol obtained in this manner were admixed in a mixer (planet mixer) with 8 ml of a 25% ammonia solution and gelled under a steady slow mixing.

The homogeneous colorless gel was placed on glass plates in a layer thickness of 2 cm and was dried for 24 hours at room temperature, then, for additional 24 hours at 80 to 100°C in the presence of air.

EXAMPLE 2

Preparation of Disperal Sol-Gel Powder with PCS -Additive

The PCS was dissolved in toluene. After the addition of the emulsifier, the solution was admixed to the *Disperal* gel. The sol and the gel were prepared as described in example 1.

The weight-ratios used in the various batches, are summarized in the following table:

Batch No.	Addition (Weight-%)	PCS g	Emulsifier g	Toluene g
1	1	2	2	4
2	3	6	6	12
3	5	10	10	20
4	10	20	20	40
5	12	24	24	48

The drying of the gels was carried out as described in example 1.

EXAMPLE 3 (Control Example)

Desagglomeration of CS 400 M

1000 g *CS 400 M* were dispersed in 515 ml deionized water and admixed under stirring with 10 g (1.0 weight-%) citric acid (solids content 66%). The suspension obtained in this manner, was placed onto glass plates in a layer thickness from 2 to 5 cm. The drying of the "green material" was carried out for 24 hours at first at room temperature and, then, at 80 to 100°C in the presence of air.

EXAMPLE 4

Preparation of desagglomerated CS 400 M with a PCS -Addition

PCS was dissolved in toluene and the obtained solution was admixed with the emulsifier. Then, the solution was added into the suspension described in example 3 and subsequently homogenized by means of a mixer (planet-mixer) or a dissolver. Then, the mixture was dried in analogy to example 3.

The weight-ratios used in the various batches, are summarized in the following table:

Batch No.	Addition (Weight-%)	PCS g	Emulsifier g	Toluene g
1	1	10	20	30
2	3	30	60	90
3	5	50	100	150

EXAMPLE 5 (Control Example)

Preparation of CS 400 M /Disperal Sol-Gel Mixture

A CS 400 M suspension prepared as described in example 3, was mixed with a *Disperal* sol-gel powder, and the mixture was homogenized and subsequently dried.

The employed ratios are summarized in the following table:

Weight - Ratios CS 400 M : Disperal SG	Employed Amounts (g)	
	CS 400 M	Disperal SG
90 : 10	900	100
50 : 50	500	500
10 : 90	100	900

EXAMPLE 6

Preparation of CS 400 M /Disperal SG Mixture with PCS

The mixture was prepared in analogy to example 5, whereby however, a gel powder was used containing a 3% addition of PCS, prepared as described in example 2.

The employed ratios are summarized in the following table:

Weight - Ratios CS 400 M : Disperal SG (+ 3% PCS)	Employed Amounts (g) CS 400 M Disperal SG (+ 3% PCS)	
90 : 10	900	100
50 : 50	500	500
10 : 90	100	900

EXAMPLE 7

Preparation of CS 400 M /Disperal Sol-Gel Powder with FA Portions and PCS-Addition

The mixture was prepared in analogy to example 5, whereby however, a *Disperal* gel powder was used containing 3 weight-% *PCS*, prepared as described in example 2 with a maximal particle size of < 210 μm (FA = fine particle fraction).

The employed ratios are summarized in the following table:

Weight - Ratios CS 400 M : Disperal SG FA (+ 3% PCS)	Employed Amounts (g) CS 400 M Disperal SG FA (+ 3% PCS)	
90 : 10	900	100
50 : 50	500	500
10 : 90	100	900

EXAMPLE 8 (Control Example)

Extrusion Experiment with CS 400 M /Disperal SG Powder Mixture

The *CS 400 M* powder prepared according to example 3 was mixed in a kneader with *Disperal* sol-gel powder (example 1) under the addition of deionized water to form a paste. The mixture was blended with 10 g methylcellulose and densified in a piston-extruder. The obtained material was dried for 24 hours at room temperature and, then, for an additional 24 hours at 80 to 100°C.

The employed weight-ratios are summarized in the following table:

Weight - Ratios CS 400 M : Disperal SG	Employed Amounts (g)	
	CS 400 M	Disperal SG
90 : 10	180	20
50 : 50	100	100
10 : 90	20	180

EXAMPLE 9

Extrusion Experiments with Powder Mixtures of CS 400 M and Disperal SG containing a PCS -Addition

The mixture was prepared in analogy to example 8, whereby however, a gel powder was used, which contained a 3 weight-% addition of PCS prepared as described in example 2.

The employed weight-ratios are summarized in the following table:

Weight - Ratios CS 400 M : Disperal SG (+ 3% PCS)	Employed Amounts (g)	
	CS 400 M	Disperal SG (+ 3% PCS)
90 : 10	180	20
50 : 50	100	100
10 : 90	20	180

EXAMPLE 10

Extrusion Experiments with Powder Mixtures of CS 400 M and Disperal SG /FA containing a PCS -Addition

The mixture was prepared in analogy to example 9, whereby however, a *Disperal* gel powder was used, which contained a 3 weight-% addition of PCS, prepared as described in example 2 with a maximal particle size of < 210 µm (FA = fine particle fraction).

The employed weight-ratios are summarized in the following table:

Weight - Ratios CS 400 M : Disperal SG FA (+ 3% PCS)	Employed Amounts (g) CS 400 M Disperal SG FA (+ 3% PCS)	
90 : 10	180	20
50 : 50	100	100
10 : 90	20	180

EXAMPLE 11

Pyrolysis of the Green Materials

The "green" materials obtained according to examples 1 to 10 were crushed to form a powder, which was subsequently fractionated (screened) to obtain a defined particle size distribution. Then, the sintering was carried out at 1450°C and at 1650°C, respectively, with a residence time of 3 hours at the sintering temperature and a heatup rate of 2°C per minute to yield mineral grains in a defined size distribution.

The obtained mineral grains were evaluated in a grinding test and the grinding efficiency was determined as relative values in relation to the respective materials without a PCS -addition (control samples).

The obtained test-data showed, that the minerals prepared according to the invention had an improved grinding efficiency, which was better than obtainable with the respective control samples by a factor ranging from 1.2 to 18.

PATENT CLAIMS

1. A process for preparing a sintered material, which contains aluminum oxide and is suitable for grinding purposes, and which is comprised of the following process steps:
 - (a) Preparing a homogeneous mixture, which contains
 - (i) at least one sinterable modified form of aluminum oxide with a grain size of up to 20 μm ,
 - (ii) at least one silicon compound which, on thermal decomposition, will produce a silicon carbide, nitride, oxide or boride and/or a mixed phase thereof, and optionally
 - (iii) one or a plurality of compounds from the group of dispersing auxiliary agents and sintering agents;
 - (b) optionally shaping the dry or partially or completely dried mixture from step (a); and
 - (c) sintering the dry or dried mixture from step (a) or the dry or dried shaped body from the step (b).
2. A process according to claim 1, wherein the sinterable aluminum oxide modification is comprised of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, boehmite, pseudo-boehmite, hydrargillite, bayerite or mixtures therefrom and/or comprised of aluminas prepared by the sol-gel process method.
3. A process according to one of the claims 1 and 2, wherein the sinterable aluminum oxide modification is surface-modified, preferably by means of a carboxylic acid.
4. A process according to one of the claims 1 to 3, wherein the grain size of the aluminum oxide modification is not larger than 10 μm , preferably not more than 5 μm .
5. A process according to one of the claims 1 to 4, wherein the component (ii) is comprised of at least one compound of Si with at least one element of the group C, N, O, B and, as the case may be, at least one element of the group Ti, Zr, Cr and W, preferably in the form of a polycarbosilane, hydrido-polycarbosilane, metallo-carbosilane, polysilanes, poly-(borosiloxane), polyamido-carbo-silane, polysilazane and/or polyborosilazane.
6. A process according to one of the claims 1 to 5, wherein the component (ii) contains at least one polycarbosilane, in particular a poly-(phenylcarbosilane) and/or wherein the mixture of the process step (a) additionally contains elementary carbon, preferably in the form of graphite.
7. A process according to one of the claims 1 to 6, wherein the dispersing agent is selected from acrylates, fish oils and mixtures therefrom.
8. A process according to one of the claims 1 to 7, wherein the shaping (molding) auxiliary agent is selected from poly-(vinyl alcohols), poly-(alkylene glycols) and mixtures therefrom.
9. A process according to one of the claims 1 to 8, wherein the sintering aid is selected from MgO, mixed oxides containing Mg and mixtures therefrom.

10. A process according to one of the claims 1 to 9, wherein the component (i) is employed in a total amount of at least 70 weight-%, preferably at least 80 weight-% in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively.
 11. A process according to one of the claims 1 to 10, wherein the component (ii) is employed in a total amount of maximally 30 weight-%, preferably maximally 25 weight-%, and at least 0.25 weight-%, preferably at least 0.5 weight-%, in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively.
 12. A process according to one of the claims 1 to 11, wherein the total amount of the shaping auxiliary agents and/or dispersing agents in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively, is from 0.05 to 10 weight-%, preferably from 0.1 to 5 weight-%.
 13. A process according to one of the claims 1 to 12, wherein the total amount of sintering aids in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively, is from 0.001 to 15 weight-%, preferably from 0.1 to 5 weight-%.
 14. A process according to one of the claims 1 to 13, wherein the total amount of the component (iii) in the dry or dried mixture of the process step (a), respectively, is less than 15 weight-%, preferably less than 10 weight-%.
 15. A process according to one of the claims 1 to 14, wherein the component (ii) is employed in the form of a recycled product of the process step (a) of an earlier batch or charge, present in a dry, fine-grainy form.
 16. A process according to claim 15, wherein the fine-grainy product of the process step (a) has a maximal particle size of 500 μm , preferably of 300 μm and most preferably of 250 μm .
 17. A process according to one of the claims 1 to 16, wherein the maximal sintering temperature in the process step (c) is in the range from 1200 to 1750°C, preferably from 1400 to 1650°C.
 18. A sintered material obtainable by a process according to one of the claims 1 to 17.
 19. A sintered material according to claim 18 in the form of abrasive grinding minerals and converted abrasive grinding tools.
 20. The usage of sintered materials according to claim 18 for preparing abrasive grinding tools, in particular abrasive discs or -sheets.
-

*Translated by Hans L. Schlichting
3999-99th Lane N.E.
Circle Pines, MN 55014*

Phone: (612) 784-5350

Date: September 4, 1996

THIS PAGE BLANK (USF10)